

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/14027

28.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

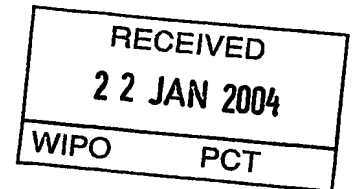
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月 1日

出願番号
Application Number: 特願2002-319552

[ST. 10/C]: [JP 2002-319552]

出願人
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

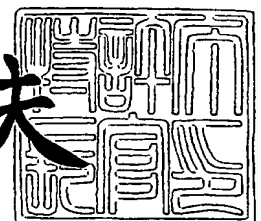


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P140693000

【提出日】 平成14年11月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 31/02

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 三菱レイヨン
株式会社化成品開発研究所内

 【氏名】 齋藤 隆司

【特許出願人】

 【識別番号】 000006035

 【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

 【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010054

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブ含有組成物及びその製造方法、並びにその組成物から形成される複合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー（a）、溶媒（b）、カーボンナノチューブ（c）を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物。

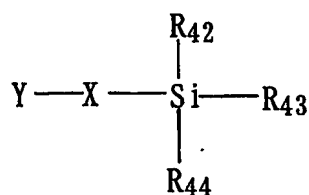
【請求項 2】 カーボンナノチューブ含有組成物が高分子化合物（d）を含むことを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 3】 カーボンナノチューブ含有組成物が塩基性化合物（e）を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 4】 カーボンナノチューブ含有組成物が界面活性剤（f）を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 5】 カーボンナノチューブ含有組成物が、一般式（1）で示されるシランカップリング剤（g）、

【化 1】

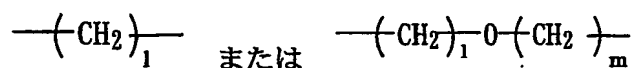


(1)

（上記式中、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} は各々独立に、水素、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基である。

X は

【化2】

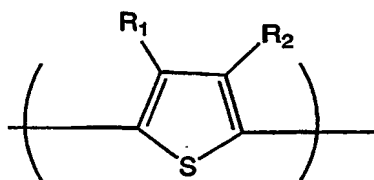


を示し、1及びmは0～6までの数である。Yは水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基エポキシシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。)を含むことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項6】 カーボンナノチューブ含有組成物がコロイダルシリカ(h)を含むことを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項7】 スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー(a)が、

【化3】

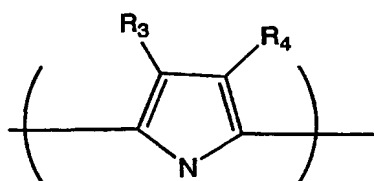


(2)

(上記式中、 R_1 、 R_2 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}$ 、 SO_3^- 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基

あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R_1 、 R_2 のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。
)

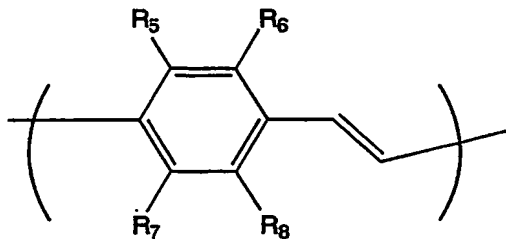
【化4】



(3)

(上記式中、 R_3 、 R_4 は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数 1～24 のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R_3 、 R_4 のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。
)

【化5】

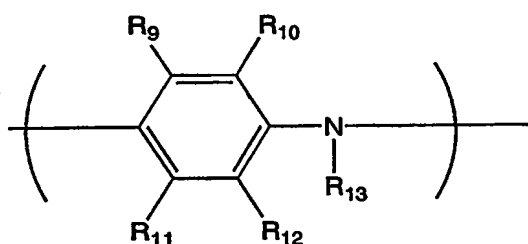


(4)

(上記式中、 $R_5 \sim R_8$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}$

SO_3^- 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。

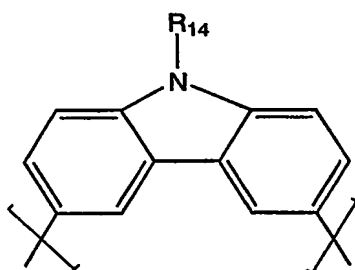
【化6】



(5)

(上記式中、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{13}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $\text{R}_9 \sim \text{R}_{13}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)

【化7】

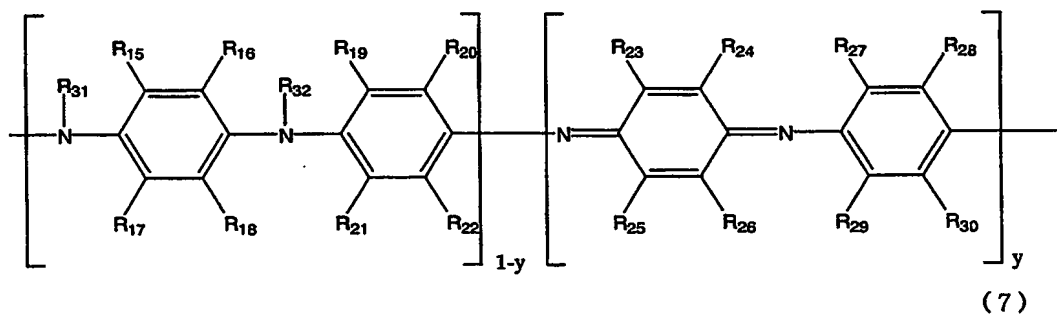


(6)

(上記式中、 R_{14} は $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{42}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{42}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{42}\text{COOH}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{42} は炭素数 1～24 のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。) からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に 20～100% 含有する水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項 1～6 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 8】 スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー (a) が、

【化 8】

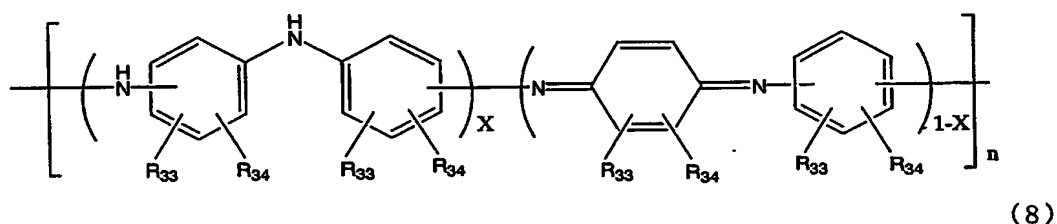


(上記式中、 y は $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $R_{15} \sim R_{32}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、

$-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $\text{R}_{15} \sim \text{R}_{32}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)で表される繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含むことを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項9】 スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー (a) が、

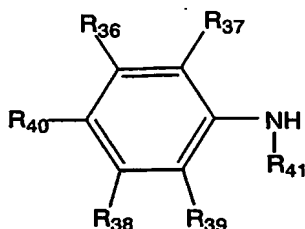
【化9】



(上記式中、 R_{33} は、スルホン酸基、カルボキシル基、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた1つの基であり、 R_{34} はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれた1つの基を示し、 X は $0 < X < 1$ の任意の数を示し、 n は重合度を示し3以上である。)であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項10】 スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー (a) が、

【化10】



(9)

(上記式中、R₃₆～R₄₁は各々独立に、H、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、R₃₅は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、R₃₆～R₄₁のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び／または置換アンモニウム塩を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項11】 スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー (a) が、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び／または置換アンモニウム塩を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項12】 スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性

導電性ポリマー（a）が、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフェートであることを特徴とする請求項 1～6 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 1 3】 請求項 1～1 2 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物に超音波を照射して混合することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の調製方法。

【請求項 1 4】 基材の少なくとも一つの面上に、請求項 1～1 2 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物より形成される薄膜を有することを特徴とする複合体。

【請求項 1 5】 基材の少なくとも一つの面上に、請求項 1～1 2 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後に、常温で放置あるいは加熱処理を行うことを特徴とする複合体の形成方法。

【請求項 1 6】 加熱処理を常温から 2 5 0℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項 1 5 記載の複合体の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はスルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー及びカーボンナノチューブを含有する組成物及びその調製方法、該組成物から形成された複合体及びその形成方法に関するものである。本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は、塗布、スプレー、キャスト、ディップ等の簡便な手法を用いることにより各種帯電防止剤、コンデンサー、電池、燃料電池及びその高分子電解質膜、電極層、触媒層、ガス拡散層、ガス拡散電極層などの部材、EMI シールド、化学センサー、表示素子、非線形材料、防食剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、防食塗料、電着塗料、メッキプライマー、静電塗装用導電性プライマー、電気防食、電池の蓄電能力向上などの用途に適用可能である。また本発明の複合体は、半導体、電器電子部品などの工業用包装材料、オーバーヘッドプロジェクタ用フィルム、スライドフィルムなどの電子写真記録材料等の帯電防止フィルム、オーディオテープ、ビデオテープ、コンピュータ用テープ、フロッピー

ディスクなどの磁気記録用テープの帯電防止、電子デバイスのLSI配線、フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)の電子銃(源)及び電極、水素貯蔵剤、更に透明タッチパネル、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイなどの入力及び表示デバイス表面の帯電防止や透明電極、有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する発光材料、バッファ材料、電子輸送材料、正孔輸送材料及び蛍光材料として利用される。

【0002】

【従来の技術】

カーボンナノチューブは、1991年に飯島等によってはじめて発見されて以来(S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991))、その物性評価、機能解明が行われており、その応用に関する研究開発も盛んに実施されている。しかしながら、カーボンナノチューブは、絡まった状態で製造されるため取扱いが非常に煩雑になるという問題がある。更に樹脂や溶液に混合した場合は、さらにカーボンナノチューブは、凝集しカーボンナノチューブ本来の特性が発揮できないという問題もある。

【0003】

この為、カーボンナノチューブに物理的处理や化学的に修飾して溶媒や樹脂に均一に分散又は溶解する試みがなされている。例えば、単層カーボンナノチューブを強酸中で超音波処理することにより単層カーボンナノチューブを短く切断して分散する方法が提案されている(R. E. Smalley等, Science, 280, 1253 (1998))。しかしながら強酸中で処理を実施するため、操作が煩雑となり、工業的には適した方法ではなく、その分散化の効果も十分とはいえない。

【0004】

そこで、上記提案のように切断された単層カーボンナノチューブが両末端が開いており、カルボン酸等の含酸素官能基で終端されていることに着目し、カルボン酸を酸塩化物にした後、アミン化合物と反応させ長鎖アルキル基を導入し、溶媒に可溶化することを提案している(J. Chen等, Science, 282, 95 (1998))。しかし、本方法では単層カーボンナノチューブに共有結合して長鎖アルキル基を導入しているため、カーボンナノチューブのグラフェンシート構造の

損傷やカーボンナノチューブ自体の特性に影響を与えるなどの問題点が残されている。

【0005】

一方、ピレン分子は、強い相互作用によってカーボンナノチューブ表面上に吸着することが知られている。このことからピレンにアンモニウムイオンを含有する置換基を導入した化合物を単層カーボンナノチューブと水中で超音波処理を施し、非共有結合的に吸着させることにより水溶性の単層カーボンナノチューブの製造方法が報告されている（Nakajima等, Chem. Lett. , 638（2002））。この方法は、非共有結合型の化学修飾のためグラフェンシートの損傷などは抑制されるが、非導電性のピレン化合物が存在するため、カーボンナノチューブの導電性能を低下させるという課題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の従来技術が抱える種々の課題を解決するためになされたものであり、スルホン酸基やカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー自体及びカーボンナノチューブ自体の特性を損なわず、水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化が可能であり、長期保存に置いても分離、凝集せず、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で塗布、被覆可能で、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れているカーボンナノチューブ含有組成物及びその調製方法、また該組成物から形成される複合体及びその形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、これらの課題を解決するため鋭意研究をした結果、スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーとカーボンナノチューブを含む組成物がこの目的に適することを見出して、本発明に到達した。

【0008】

すなわち、本発明の第1は、スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー（a）、溶媒（b）、カーボンナノチューブ（c）を含

むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物である。このカーボンナノチューブ含有組成物は高分子化合物（d）、塩基性化合物（e）、界面活性剤（f）シランカップリング剤（g）及び／またはコロイダルシリカ（h）を更に含むことで性能の向上がはかれる。

【0009】

本発明の第2は、該カーボンナノチューブ含有組成物に超音波を照射して混合することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の調製方法である。この超音波の処理によって効率よくカーボンナノチューブが溶媒に分散化あるいは可溶化することが出来る。

【0010】

本発明の第3は、基板の少なくとも一つの面上に、該カーボンナノチューブ含有組成物より形成される薄膜を有することを特徴とする複合体である。

【0011】

また、本発明の第4は、基材の少なくとも一つの面上に、該カーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後に、常温で放置あるいは加熱処理を行うことを特徴とする複合体の形成方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、カーボンナノチューブ含有組成物及びその調製方法、またそれらから形成される複合体及びその形成方法について詳細に説明する。

【0013】

本発明で用いる水溶性導電性ポリマー（a）は、スルホン酸及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーであれば、特に限定されないが、例えば、特開昭61-197633号公報、特開昭63-39916号公報、特開平01-301714号公報、特開平05-504153号公報、特開平05-503953号公報、特開平04-32848号公報、特開平04-328181号公報、特開平06-145386号公報、特開平06-56987号公報、特開平05-226238号公報、特開平05-178989号公報、特開平06-293828号公報、特開平07-118524号公報、特開平06-328

45号公報、特開平06-87949号公報、特開平06-256516号公報、特開平07-41756号公報、特開平07-48436号公報、特開平04-268331号公報に示された水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

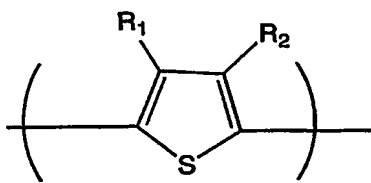
【0014】

具体的には無置換及び置換されたフェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン及びカルバゾリレンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を繰り返し単位として含む π 共役系高分子の骨格または該高分子中の窒素原子上に、スルホン酸基及び／またはカルボキシル基、あるいはスルホン酸基及び／またはカルボキシル基で置換されたアルキル基またはエーテル結合を含むアルキル基を有している水溶性導電性ポリマーが挙げられる。この中でも特にチエニレン、ピロリレン、イミノフェニレン、フェニレンビニレン、カルバゾリレン、イソチアナフテンを含む骨格を有する水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

好ましい水溶性導電性ポリマーは、

【0015】

【化11】



(2)

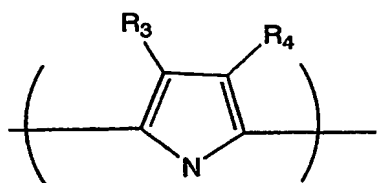
【0016】

(上記式中、 R_1 、 R_2 は各々独立に、H、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}$ 、 SO_3^- 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基

あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R_1 、 R_2 のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。
)

【0017】

【化12】



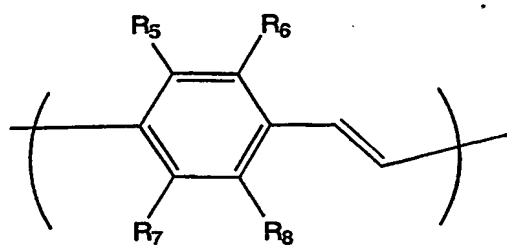
(3)

【0018】

(上記式中、 R_3 、 R_4 は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数 1～24 のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R_3 、 R_4 のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。
)

【0019】

【化13】



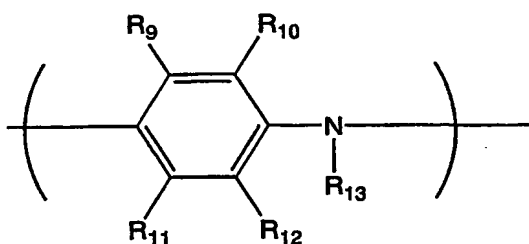
(4)

【0020】

(上記式中、 $R_5 \sim R_8$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R_5 \sim R_8$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。
)

【0021】

【化14】



(5)

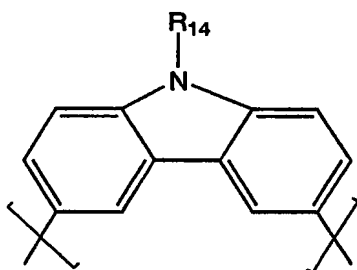
【0022】

(上記式中、 $R_9 \sim R_{13}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-$

C1、-Br、-I、-N(R₃₅)₂、-NHCO R₃₅、-OH、-O⁻、-SR₃₅、-OR₃₅、-OCOR₃₅、-NO₂、-COOH、-R₃₅COOH、-COOR₃₅、-COR₃₅、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R₃₅は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR₉~R₁₃のうち少なくとも一つが-SO₃⁻、-SO₃H、-R₃₅SO₃⁻、-R₃₅SO₃H、-COOH及び-R₃₅COOHからなる群より選ばれた基である。)

【0023】

【化15】



(6)

【0024】

(上記式中、R₁₄は-SO₃⁻、-SO₃H、-R₄₂SO₃⁻、-R₄₂SO₃H、-COOH及び-R₄₂COOHからなる群より選ばれ、ここで、R₄₂は炭素数1~24のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。)
)からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20~100%含有する水溶性導電性ポリマーである。

【0025】

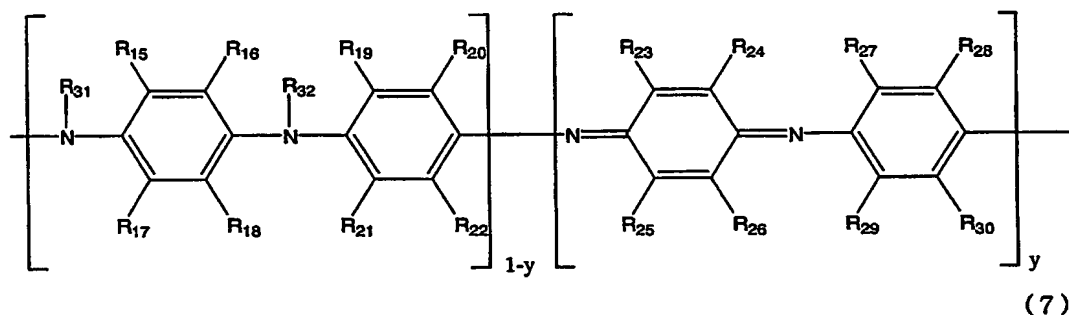
また、好ましい水溶性導電性ポリマーとして、ポリエチレンジオキシチオフエンポリスチレンスルフェートも用いられる。この水溶性導電性ポリマーは、導電性ポリマーの骨格には、スルホン酸基は導入されていないが、ドーバントとしてポリスチレンスルホン酸が付与している構造を有している。なお、このポリマーは3,4-エチレンジオキシチオフエン(バイエル社製 Baytron M)

をトルエンスルホン酸鉄（バイエル社製 Baytron C）などの酸化剤から製造が可能である。また、ポリマーとしてもバイエル社製 Baytron Pとして入手可能である。

これらの水溶性導電性ポリマーのうち、下記一般式（7）で示される水溶性導電性ポリマーが更に好ましく用いられる。

【0026】

【化16】



【0027】

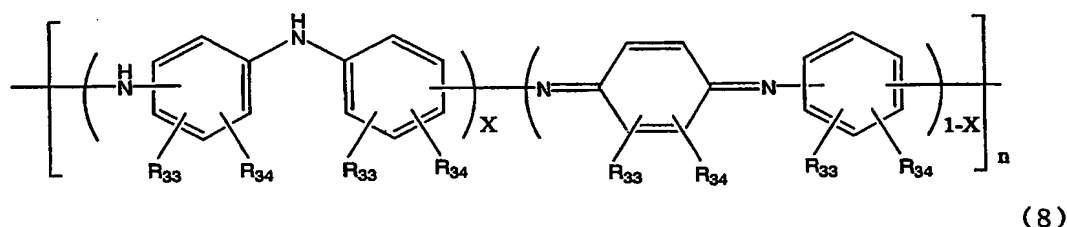
（上記式中、 y は $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $R_{15} \sim R_{32}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $R_{15} \sim R_{32}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。）で表される繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含有する水溶性導電性ポリマーである。ここでポリマーの繰り返し単位の総数に対するスルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する繰り返し単位の含有量が50%以上の可溶性導電性ポリマーは、溶解性が非常に良好なため、好ましく用いられ、より好ましくは70%

以上、更に好ましくは90%以上、特に好ましくは100%のポリマーが用いられる。

また、芳香環に付加する置換基は、導電性及び溶解性の面から電子供与性基が好ましく、具体的にはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基等が好ましく、特にアルコキシ基を有する水溶性導電性ポリマーが最も好ましい。これらの組み合わせの中で最も好ましい水溶性導電性ポリマーの一般式(8)を下記に示す。

【0028】

【化17】



【0029】

(上記式中、R₃₃は、スルホン酸基、カルボキシル基、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた1つの基であり、R₃₄はメチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c-ブチル基、t e r t-ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i s o-プロトキシ基、s e c-プロトキシ基、t e r t-プロトキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれた1つの基を示し、Xは0<X<1の任意の数を示し、nは重合度を示し3以上、5000以下である。)

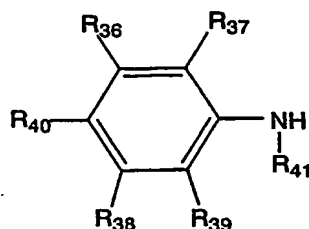
ここでR₃₃は、少なくともその一部が、遊離酸型のスルホン酸基及び／またはカルボキシル基であることが導電性向上の点から好ましい。

本発明で用いる水溶性導電性ポリマーは化学重合または電解重合などの各種合成法によって得られるポリマーを用いることができるが、例えば本発明者らが提

案した特開平7-196791号公報、特開平7-324132号公報に記載の合成方法が適用される。すなわち下記一般式(8)、

【0030】

【化18】



(9)

【0031】

(上記式中、R₃₆～R₄₁は各々独立に、H、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、R₃₅は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、R₃₆～R₄₁のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び／または置換アンモニウム塩を塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーが用いられる。

【0032】

特に好ましい水溶性導電性ポリマーとしては、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び／または置換アンモニウム塩を塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーが用いられる。

【0033】

本発明で用いる水溶性導電性ポリマーに含有される酸性基は、導電性向上の観点から少なくともその一部が遊離酸型であることが望ましい。また、本発明で用いる水溶性導電性ポリマーの質量平均分子量は、GPCのポリエチレングリコール換算で、2000以上、300万以下のものが導電性、成膜性及び膜強度に優れており好ましく用いられ、質量平均分子量3000以上、100万以下のものがより好ましく、5000以上、50万以下のものが最も好ましい。

【0034】

なお、水溶性導電性ポリマー(a)は、このままでも使用できるが、公知の方法によって酸によるドーピング処理方法を実施して、外部ドーパントを付与したものをを用いることが出来る。例えば酸性溶液中に導電体を浸漬させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。ドーピング処理に用いる酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

【0035】

また、本発明の必須構成成分である溶媒(b)は、水溶性導電性ポリマー(a)、カーボンナノチューブ(c)、高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)、シランカップリング剤(g)、及びコロイダルシリカ(h)を溶解または分散するものであれば特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のエチレングリコール類、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレ

ングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のピロリドン類、ジメチルスルオキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル類等が好ましく用いられる。

【0036】

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物のもう一つの必須構成成分であるカーボンナノチューブ(c)は、特に限定されるものではなく、単層カーボンナノチューブや何層かが同心円状に重なった多層カーボンナノチューブやこれらがコイル状になったものでも用いることが出来る。例えばカーボンナノチューブについて更に詳しく説明すると、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、複数個入れ子構造になったものであり、nmオーダーの外径が極めて微小な物質が例示される。

【0037】

本発明に用いられるカーボンナノチューブ(c)の製造方法については、特に限定されるものではない。具体的には、二酸化酸素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法等で製造されるものが用いることが出来る。以上の製造方法によって得られるカーボンナノチューブとしては、好ましくは単層カーボンナノチューブであり、更に洗浄法、遠心分離法、ろ過法、酸化法、クロマトグラフ法等の種々の精製法によって、より高純度化されたカーボンナノチューブの方が、各種機能を十分に発現して好ましく用いられる。

【0038】

また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物において、高分子化合物(d)を用いることにより薄膜の基材密着性、強度は更に向上する。本発明に用いられる高分子化合物(d)としては、本発明に用いる溶媒(b)に溶解または分散(エマルション形成)可能であれば特に限定されるものではないが、具体的にはポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリ(N-ブチルアクリル

アמיד)、ポリアクリルアמידメチルプロパンスルホン酸などのポリアクリルアמיד類、ポリビニルピロリドン類、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、マレイン酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、スチレン樹脂、アクリル/スチレン共重合樹脂、酢酸ビニル/アクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン/マレイン酸共重合樹脂、フッ素樹脂及びこれらの共重合体などが用いられる。またこれらの高分子化合物(G)は2種以上を任意の割合で混合したものであってもよい。

【0039】

これら高分子化合物(d)の中でも水溶性高分子化合物または水系でエマルジョンを形成する高分子化合物が好ましく用いられ、特に好ましくはアニオン基を有する高分子化合物が用いられる。また、その中でも、水系アクリル樹脂、水系ポリエステル樹脂、水系ウレタン樹脂および水系塩素化ポリオレフィン樹脂のうちの1種または2種以上を混合して使用することが好ましい。

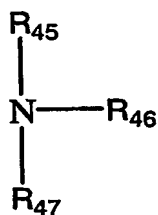
【0040】

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物を構成する塩基性化合物(e)は、カーボンナノチューブ含有組成物中に添加することにより水溶性導電性ポリマー(a)を脱ドープし、溶媒(b)への溶解性をより向上させる効果がある。またスルホン酸基及びカルボキシル基と塩を形成することにより水への溶解性が特段に向上するとともに、カーボンナノチューブ(c)の溶媒(b)への可溶化あるいは分散化が促進される。塩基性化合物(e)としては、特に限定されるものではないが、例えば、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類やアンモニウム塩類、無機塩基などが好ましく用いられる。

塩基性化合物(e)として用いられるアミン類の構造式を下式に示す。

【0041】

【化19】



(10)

【0042】

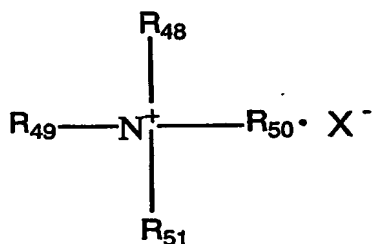
式中、 $R_{45} \sim R_{46}$ は各々互いに独立に水素、炭素数1～4 ($C_1 \sim C_4$) のアルキル基、 CH_2OH 、 CH_2CH_2OH 、 $CONH_2$ または NH_2 を表す。

【0043】

本発明の塩基性化合物 (e) として用いられるアンモニウム塩類の構造式を下式に示す。

【0044】

【化20】



(11)

【0045】

式中、 $R_{48} \sim R_{51}$ は各々互いに独立に水素、炭素数1～4 ($C_1 \sim C_4$) のアルキル基、 CH_2OH 、 CH_2CH_2OH 、 $CONH_2$ または NH_2 を表し； X^- は OH^- 、 $1/2 \cdot SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 $1/2 CO_3^{2-}$ 、 HCO_3^- 、 $1/2 \cdot (COO)_2^{2-}$ 、または $R'COO^-$ [式中、 R' は炭素数1～3 ($C_1 \sim C_3$) のアルキル基である] を表す。

【0046】

環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モリホリン、ピペラジン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

【0047】

環式不飽和アミン類としては、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピロリン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化物塩が好ましく用いられる。

塩基性化合物 (e) は2種以上を混合して用いても良い。例えば、アミン類とアンモニウム塩類を混合して用いることにより更に導電性を向上させることができる。具体的には、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などが挙げられる。またこれらの混合比は任意の割合で用いることができるが、アミン類/アンモニウム塩類=1/10~10/0が好ましい。

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は、前記成分 (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) の成分のみでもカーボンナノチューブが可溶化あるいは分散化して、長期保存においても分離や凝集せず、性能の良い膜を形成することが可能であるが、界面活性剤 (f) を加えると更に可溶化あるいは分散化が促進するとともに平坦性、塗布性及び導電性などが向上する。界面活性剤 (f) の具体例としては、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸、 α -スルホン化脂肪酸、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸、アルキル硫酸、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸、アルキルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物およびこ

れらの塩などのアニオン系界面活性剤、第一～第三脂肪アミン、四級アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウムアルキルピリジニウム、2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム、N, N-ジアルキルモルホリニウム、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物の第四級アンモニウムおよびこれらの塩などのカチオン系界面活性剤、N, N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N, N, N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N, N-ジアルキル-N, N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのベタイン類、N, N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩などのアミノカルボン酸類などの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミンオキサイドなどの非イオン系界面活性剤およびフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどのフッ素系界面活性剤が用いられる。ここで、アルキル基は炭素数1～24が好ましく、炭素数3～18がより好ましい。なお、界面活性剤は二種以上用いても何らさしつかえない。

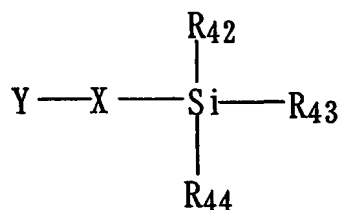
【0048】

本発明ではスルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー (a)、溶媒 (b) 及びカーボンナノチューブ (c)、高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e)、界面活性剤 (f) の成分を含む架橋性カーボンナノチ

チューブ含有組成物に更にシランカップリング剤 (g) を併用することができる。
シランカップリング剤 (h) を併用したカーボンナノチューブ含有組成物から得られる薄膜の耐水性は著しく向上する。シランカップリング剤 (g) としては、一般式 (1) で示されるシランカップリング剤 (g) が、

【0049】

【化21】



(1)

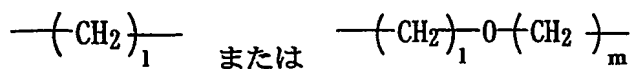
【0050】

(上記式中、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} は各々独立に、水素、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基である。

Xは

【0051】

【化22】



【0052】

を示し、1及びmは0～6までの数である。Yは水酸基、チオール基、アミノ基

、エポキシ基及びエポキシシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。
）が用いられる。

具体的にはエポキシ基を持つものとしては γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等、アミノ基を持つものとしては γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 β -アミノエチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロポキシプロピルトリメトキシシラン等、チオール基を持つものとしては γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 β -メルカプトエチルメチルジメトキシシラン等、水酸基を持つものとしては β -ヒドロキシエトキシエチルトリエトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等、エポキシシクロヘキシル基をもつものとしては、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0053】

本発明ではスルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー（a）、溶媒（b）及びカーボンナノチューブ（c）、高分子化合物（d）、塩基性化合物（e）、界面活性剤（f）、シランカップリング剤（c）の成分を含む架橋性カーボンナノチューブ含有組成物に更にコロイダルシリカ（e）を併用することができる。コロイダルシリカ（h）を併用したカーボンナノチューブ含有組成物から得られる薄膜の表面硬度や耐候性は著しく向上する。本発明に用いられるコロイダルシリカ（h）は、特に限定されないが、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合溶媒に分散されているものが好ましく用いられる。有機溶剤としては、特に限定されないが例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のエチレングリコール類、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類等が好ましく用いら

れる。

【0054】

また、コロイダルシリカの粒子径としては、1 nm～300 nmのものが用いられ、好ましくは1 nm～150 nm、更に好ましくは1 nm～50 nmの範囲のものが用いられる。ここで粒子径が大きすぎると硬度が不足し、またコロイダルシリカ自体の溶液安定性も低下してしまう。

【0055】

前記水溶性導電性ポリマー (a) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して成分 (a) が0.001～50 質量部が好ましく、より好ましくは0.01～30 質量部である。成分 (a) が0.001 質量部未満では導電性が劣ったり、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。一方、50 質量部を越えると導電性はピークに達して大きく増加しないし、高粘度化して、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。

前記カーボンナノチューブ (c) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して成分 (c) が0.0001～20 質量部が好ましく、より好ましくは0.001～10 質量部である。成分 (c) が0.0001 質量部未満では導電性等のカーボンナノチューブの性能が低下する。一方、20 質量部を越えると、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

【0056】

前記高分子化合物 (d) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して0.1～400 質量部が好ましく、より好ましくは0.5～300 質量部である。0.1 質量部以上では成膜性、成形性、強度がより向上し、一方400 質量部以下の時、水溶性導電性ポリマー (a) やカーボンナノチューブ (c) の溶解性の低下が少なく、高い導電性が維持される。

【0057】

前記塩基性化合物 (e) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して0.1～10 質量部が好ましく、より好ましくは0.1～5 質量部である。塩基性化合物 (e) の割合が10 質量部以下の時、溶解性が良く、導電性に

優れるなど好ましい。

前記界面活性剤 (f) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して 0.0001～10 重量部、好ましくは 0.01～5 重量部である。界面活性剤の割合が 10 重量部を超えると塗布性は向上するが、導電性が劣るなどの現象が生じるとともに、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

前記シランカップリング剤 (g) と溶媒 (b) の使用割合は、成分 (b) 100 質量部に対して成分 (g) が 0.001～20 質量部が好ましく、より好ましくは 0.01～15 質量部である。シランカップリング剤 (g) 0.001 質量部未満では耐水性及び／または耐溶剤性の向上幅が比較的小さく、一方、20 質量部を越えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

【0058】

また、前記コロイダルシリカ (h) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して成分 (h) が 0.001～100 質量部が好ましく、より好ましくは 0.01～50 質量部である。成分 (h) 0.001 質量部以上で耐水性、耐候性及び硬度の向上幅が大きく、一方、100 質量部を越えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

【0059】

更に本発明に用いられるカーボンナノチューブ含有組成物には、必要に応じて、可塑剤、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、保存安定剤、接着助剤、増粘剤などの公知の各種物質を添加して用いることができる。

【0060】

また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物には、その導電性を更に向上させるために導電性物質を含有させることができる。導電性物質としては、導電性カーボンブラック、黒鉛等の炭素系物質、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、銀、ニッケル、銅等の金属が挙げられる。

これらの構成成分を混合する際、超音波、ホモジナイザー、スパイラルミキサー、プラネタリーミキサー、ディスパーサー、ハイブリットミキサーなどの攪拌

又は混練装置が用いられ、特に超音波照射処理をすることが好ましい。超音波照射処理の条件としては特に限定されるものではないが、カーボンナノチューブを溶媒中に均一に分散あるいは溶解させるだけの十分な超音波の強度と処理時間があればよい。例えば、超音波発振機における定格出力が超音波発振機の単位底面積当たり $0.1 \sim 2.0$ ワット/cm² が好ましく、より好ましくは $0.3 \sim 1.5$ ワット/cm² の範囲、発振周波数が $10 \sim 200$ KHz が好ましく、より好ましくは $20 \sim 100$ KHz の範囲で行うのがよい。また、超音波照射処理の時間は 1 分～ 48 時間が好ましく、より好ましくは 5 分から 48 時間である。この後、更にボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置を用いて分散あるいは溶解を徹底化することが望ましい。

【0061】

本発明においてカーボンナノチューブ含有組成物を塗工し薄膜を形成する基材としては、高分子化合物、プラスチック、木材、紙材、セラミックス及びそのフィルム、発泡体、多孔質膜、エラストマーまたはガラス板などが用いられる。例えば高分子化合物、プラスチック及びフィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタン、そのフィルム、発泡体及びエラストマーなどがある。これらの高分子フィルムは、少なくともその一つの面上に薄膜を形成させるため、該薄膜の密着性を向上させる目的で上記フィルム表面をコロナ表面処理またはプラズマ処理することが好ましい。

【0062】

本発明の薄膜を形成するのに用いられるカーボンナノチューブ含有組成物は、一般の塗工に用いられる方法によって基材の表面に加工され、薄膜を形成する。例えばグラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンコーター、バーコーター、リバースコーター、キスコーター、ファンテンコーター

、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーター、スクリーンコーター等の塗布方法、エアスプレー、エアレススプレー等のスプレーコーティング等の噴霧方法、ディップ等の浸漬方法等が用いられる。

【0063】

カーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後の処理は、常温で放置することもできるが、加熱処理することもできる。加熱処理により成分(c)、成分(d)、成分(e)と成分(a)の架橋反応が更に促進して、耐水性をより短時間で付与でき、また残留する成分(b)の量をより低下することができ導電性がさらに向上するため好ましい。加熱処理温度は、20℃以上、250℃以下、特に40℃～200℃の加熱が好ましい。250℃より高いと水溶性導電性ポリマー(a)自体が分解してしまい導電性が著しく低下することがある。

【0064】

薄膜の塗布膜厚は、0.01～100 μm の範囲が好ましく、更に好ましくは0.1～50 μm の範囲で適用される。

本発明の複合体は、このままでも優れた導電性を有するものであるが、基材の少なくとも一つの面上に、カーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後に、酸によりドーピング処理を行い、次いで常温で放置あるいは加熱処理をすることにより、さらに導電性を向上させることができる。

酸によるドーピング処理方法については特に限定されるものではなく公知の方法を用いることが出来るが、例えば酸性溶液中に導電体を浸漬させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

【0065】

【実施例】

本発明を実施例（想定）を挙げて更に詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

ー導電性重合体の製造ー

（製造例1、導電性重合体（A-1））

ポリ（2-スルホ-5-メトキシ-1,4-イミノフェニレン）の合成

2-アミノアニソール-4-スルホン酸100mmolを25℃で4mol/Lのトリエチルアミン水溶液に攪拌溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下する。滴下終了後、25℃で12時間更に攪拌した後、反応生成物を濾別洗浄後乾燥すると、重合体粉末15gが得られる。この重合体の体積抵抗値は約9.0Ω・cmである。

【0066】

（製造例2、導電性重合体（A-2））

ポリ（2-スルホ-1,4-イミノフェニレン）の合成

m-アミノベンゼンスルホン酸100mmolを25℃で4mol/Lのトリメチルアミン水溶液に攪拌溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下する。滴下終了後25℃で12時間更に攪拌したのち、反応生成物を濾別洗浄後乾燥すると、重合体粉末10gが得られる。このものの体積抵抗値は、約12.0Ω・cmである。

【0067】

（製造例3、導電性重合体（A-3））

スルホン化ポリアニリンの合成

ポリ（2-スルホ-1,4-イミノフェニレン）を既知の方法「J. Am. Chem. Soc., (1991), 113, 2665-2666」に従って合成する。得られた重合体のスルホン酸含有量は、芳香環に対して52%である。また、このものの体積抵抗値は約50Ω・cmである。

【0068】

ーカーボンナノチューブ含有組成物の調製ー

(実施例1) カーボンナノチューブ含有組成物1

上記製造例1の導電性重合体(A-1) 5質量部、カーボンナノチューブ0.4質量部を水100質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物1が調製できる。

【0069】

(実施例2) カーボンナノチューブ含有組成物2

上記製造例1の導電性重合体(A-1) 5質量部、カーボンナノチューブ0.1質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」(三菱レイヨン社製) 20質量部を水100質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物2が調製できる。

【0070】

(実施例3) カーボンナノチューブ含有組成物3

上記製造例1の導電性重合体(A-2) 3質量部、カーボンナノチューブ0.1質量部、アンモニア1質量部を水100質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物3が調製できる。

【0071】

(実施例4) カーボンナノチューブ含有組成物4

上記製造例1の導電性重合体(A-1) 1質量部、カーボンナノチューブ0.2質量部、トリエチルアミン1質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」(三菱レイヨン社製) 20質量部を水100質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物4が調整できる。

【0072】

(実施例5) カーボンナノチューブ含有組成物5

上記製造例3の導電性重合体(A-3) 1質量部、カーボンナノチューブ0.4質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸0.5質量部を、水/メタノール混合溶媒(質量比9/1) 100質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物5が調製できる。

【0073】

(実施例6) カーボンナノチューブ含有組成物6

上記製造例 4 の導電性重合体 (A-1) 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 6 が調整できる。

【0074】

(実施例 7) カーボンナノチューブ含有組成物 7

上記製造例 5 の導電性重合体 (A-1) 1 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部、コロイダルシリカ (粒子径: 10 nm) 5 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-1845」(三菱レイヨン社製) 10 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 7 が調製できる。

【0075】

(比較例 1) カーボンナノチューブ含有組成物 8

カーボンナノチューブ 0.1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 8 が調製できる。

【0076】

(比較例 2) カーボンナノチューブ含有組成物 9

カーボンナノチューブ 0.1 質量部、アンモニア 1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物が調製できる。

【0077】

(比較例 3) カーボンナノチューブ含有組成物 10

カーボンナノチューブ 0.1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-1845」(三菱レイヨン社製) 20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 10 が調製できる。

【0078】

(比較例 4) 導電性組成物 1

上記製造例 1 の導電性重合体 (A-1) 5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合すると導電性組成物 1 が調製できる。

【0079】

評価方法

(1) 上記カーボンナノチューブ含有組成物 1～7 の状態を目視で観察した後、該組成物をガラス基板にバーコーター法(バーコート No. 5 使用)により塗布し、80℃で5分間乾燥させ、薄膜を形成し、外観観察後、表面抵抗値を測定する。

(2) 上記カーボンナノチューブ含有組成物 1～7 に超音波処理(神明台工(株)社製、UA100、36KHz)を1時間実施し、状態を目視で観察した後、該組成物をガラス基板にバーコーター法(バーコート No. 5 使用)により塗布し、80℃で5分間乾燥させ、薄膜を形成し、外観観察後、表面抵抗値を測定する。

【0080】

カーボンナノチューブ含有組成物の調製後24時間経過した溶液状態: 目視により溶液状態を観察する。

○: 均一に分散あるいは溶解

×: 不均一に分散

表面抵抗値: 25℃、15%RHの条件下で表面抵抗値の測定には2端子法(電極間距離: 20mm)を用いる。

塗膜面外観: 目視により塗膜の状態を観察する。

○: 均一な塗膜が形成された。

×: カーボンナノチューブが不均一に存在する塗膜が観察された。

予想される実験結果を表1に示した。

【0081】

【表 1】

	カーボンナノチューブ含有組成物	超音波処理の有無	溶液状態	表面抵抗値： (Ω)	塗膜面外観
評価 1	1	無	○	2.5×10^4	○
		有	○	3.7×10^3	○
評価 2	2	無	○	5.6×10^5	○
		有	○	3.1×10^4	○
評価 3	3	無	○	6.8×10^5	○
		有	○	8.9×10^4	○
評価 4	4	無	○	4.5×10^6	○
		有	○	9.2×10^5	○
評価 5	5	無	○	1.2×10^6	○
		有	○	5.9×10^5	○
評価 6	6	無	○	7.6×10^5	○
		有	○	9.1×10^4	○
評価 7	7	無	○	5.0×10^6	○
		有	○	1.1×10^6	○
評価 8	導電性組成物 1	無	○	1.5×10^6	○
		有	○	1.7×10^6	○
評価 9	8	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
		有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
評価 10	9	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
		有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
評価 11	10	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
		無	×	$>1 \times 10^{12}$	×

【0082】

【発明の効果】

本発明によるカーボンナノチューブ含有組成物は、カーボンナノチューブが水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化が可能であり長期保存に置いても分離、凝集せず、該組成物を適当な基材に塗布、スプレー、キャスト、ディップ及び加熱処理のみで、スルホン酸基やカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー自体及びカーボンナノチューブ自体の特性を損なわず、湿度依存性がなく高い導電性、成膜性に優れ、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れている薄膜及びそれからなる複合体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノチューブが水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化が可能であり長期保存に置いても分離、凝集せず、湿度依存性がなく高い導電性を発現し、成膜性、成形性、無色透明性、耐溶剤性、耐水性、硬度、耐侯性に優れたカーボンナノチューブ含有組成物を提供する。

【解決手段】 水溶性導電性ポリマー (a)、溶媒 (b) 及びカーボンナノチューブ (c) 更に必要により高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e)、界面活性剤 (f)、シランカップリング剤 (g)、及び／またはコロイダルシリカ (h) を含むカーボンナノチューブ含有組成物及び超音波を用いた調製方法、該カーボンナノチューブ含有組成物により形成される複合体及びその形成方法である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 9 5 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.